

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013363900

WPI Acc No: 2000-535839/200049

XRAM Acc No: C00-160274

**Colored glass for motor vehicles formed by coating liquid containing metals such as cobalt, chromium, manganese, iron or copper on glass base material**

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000203882	A	20000725	JP 98373950	A	19981228	200049 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98373950 A 19981228

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000203882	A		8 C03C-017/25	

Abstract (Basic): **JP 2000203882** A

NOVELTY - A colored film is formed on a glass base material by coating the base material with an applied liquid containing 1 or more metals chosen out of Co, Cr, Mn, Fe, Ni or Cu.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacture of the glass.

USE - As a colored glass for motor vehicles.

ADVANTAGE - The film has excellent electromagnetic wave permeability.

pp; 8 DwgNo 0/0

Title Terms: GLASS; MOTOR; VEHICLE; FORMING; COATING; LIQUID; CONTAIN;  
METAL; COBALT; CHROMIUM; MANGANESE; IRON; COPPER; GLASS; BASE; MATERIAL

Derwent Class: L01

International Patent Class (Main): C03C-017/25

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): L01-G05; L01-L02

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-203882

(P2000-203882A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000. 7. 25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト (参考)

C 0 3 C 17/25

C 0 3 C 17/25

A 4 G 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-373950

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 加藤 朱美

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 真田 恭宏

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

Fターム (参考) 4G059 AA01 AA18 AC08 EA01 EA07

EA18 EB05 EB06

(54) 【発明の名称】 着色膜形成用塗布液、着色膜付きガラスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 黒色、黒色系グレー色または黒色系ブルーグレー色といった透過色を有し、電磁波透過性も有する着色膜の形成用塗布液、該塗布液を用いた着色膜付きガラスおよびその製造方法の提供。

【解決手段】 Co、Cr、Mn、FeおよびNiからなる群から選ばれる1種以上の金属の化合物と、Cuの化合物とを含む着色膜形成用塗布液、着色膜付きガラスおよびその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス基体上に塗布され着色膜を形成する着色膜形成用塗布液であって、Co、Cr、Mn、FeおよびNiからなる群から選ばれる1種以上の金属の化合物と、Cuの化合物とを含む着色膜形成用塗布液。

【請求項2】金属の化合物がMnの化合物を含む請求項1に記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項3】熱処理後に酸化物 $MO_x$ となる酸化物前駆体のMに相当する元素の総量に対して、CuとMnとの総量が、10重量%以上である請求項2に記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項4】CuとMnとの総量に対するMnの割合が、10～90重量%である請求項2または3に記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項5】Si、Ti、Zr、Al、In、Sn、Sb、およびランタノイド(La～Lu)からなる群から選ばれる1種以上の元素の化合物をさらに含む請求項1～4のいずれか1項に記載の着色膜形成用塗布液。

【請求項6】請求項1～5のいずれか1項に記載の着色膜形成用塗布液がガラス基体上に塗布され酸化物からなる着色膜が形成されてなる着色膜付きガラス。

【請求項7】膜厚が10～300nmであり、表面抵抗率が $10^4 \Omega/\square$ 以上である請求項6に記載の着色膜付きガラス。

【請求項8】請求項1～5のいずれか1項に記載の着色膜形成用塗布液を、表面温度が300℃以上のガラス基体表面に塗布する着色膜付きガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色膜形成用塗布液、着色膜付きガラスおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、車両用（特に自動車用）または建築用のガラスの分野では、意匠性の観点から、着色ガラスの需要が高まっている。また、日射を効果的に遮り、車内、室内などの内部環境やプライバシー保護にも役立つ低透過性着色ガラスの需要も高まっている。

【0003】着色ガラスには、大別して、1)ガラスの素地に着色成分を添加した着色ガラスと、2)ガラス表面に着色膜を形成したりイオン交換して表面処理がされてなる着色ガラスとの2種類がある。ガラス素地替えに比べ表面処理は、少量多品種生産に向いており、また、ガラス素地では難しい反射率の調整も比較的容易にできるメリットがある。

【0004】これまで、ガラス表面に酸化物膜を形成して着色ガラスを得る手法が数多く提案されている。酸化物膜形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法等の乾式法や、ゾルゲル法、スプレー熱分解法（以下、単にスプレー法という）等の湿式法などがある。このうち、湿式法、特にスプレー法は、操作の簡

便さや大面積に安価に成膜できる点で、工業生産上有利である。また、フロート法などで製造されるリボン状ガラスが高温状態にあるときにスプレー法で成膜を行うと、製造コストをより低減できる。

【0005】酸化物膜としては、吸光度や成膜性の観点から、遷移金属酸化物膜が特に好ましい。遷移金属酸化物膜をガラス表面に緻密にコーティングすると、イオン吸収により、ガラスは様々な着色を呈し、透過率が大きく低下した低透過性着色ガラスを得ることができる。また緻密で均質な遷移金属酸化物膜を形成すれば、反射率が高まりハーフミラー状の反射を呈することもある。

【0006】スプレー法により形成された遷移金属酸化物膜としては、コバルト、鉄、クロムの各酸化物を含む酸化物膜が知られている（特開平8-059299）。該酸化物膜は透過色が茶褐色でハーフミラー状の反射を呈しており、該酸化物膜を用いた着色膜付きガラスは、自動車などの窓ガラスに広く使用されている。

【0007】しかし、コバルトを多く含む酸化物膜は、コバルト酸化物膜の特性として、透過色が茶色くなり、市場ニーズの高い、黒色、黒色系のグレー色または黒色系のブルーグレー色といった透過色の酸化物膜は得られない問題があった。また、Snの酸化物とSbの酸化物とを含有した酸化物膜は、グレー系の色調を有するが、吸光度が高くないため、厚膜化しても低透過率とするのが難しく、また、導電性酸化物膜のため、表面抵抗値が小さく電磁波反射性能が高くなり、携帯電話の使用やアンテナ機能が要求される近年の都市環境下においては問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題点に鑑み、透過色が黒色、黒色系のグレー色または黒色系のブルーグレー色といった色調を有し、電磁波透過性も有する着色膜付きガラスの形成できる着色膜形成用塗布液、該塗布液を用いた着色膜付きガラスおよびその製造方法の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガラス基体上に塗布され酸化物からなる着色膜を形成する着色膜形成用塗布液であって、Co、Cr、Mn、FeおよびNiからなる群から選ばれる1種以上の金属の化合物と、Cuの化合物とを含む着色膜形成用塗布液を提供する。なお、本発明においては、酸化物からなる着色膜を単に着色膜ともいい、また、Co、Cr、Mn、FeおよびNiからなる群から選ばれる1種以上の金属の化合物と、Cuの化合物とを含む着色膜形成用塗布液を単に塗布液という。

【0010】黒色系の着色膜を得る場合、Cuの酸化物とMnの酸化物とを含む着色膜とすることが好ましく、したがって、本発明の塗布液にはMnの化合物を含むことが好ましい。これは、CuとMnが黒色のスピネル結

晶酸化物膜を形成するためである。

【0011】Coの酸化物を主成分とし、Fe、Cr、Cu、Niなどの酸化物を含む黒色系スピネル結晶酸化物膜は、高温（例えば800℃）で、長時間（例えば1時間以上）焼成されることなどにより生成するが、CuとMnとスピネル結晶酸化物は、比較的低温で生成しやすく、加熱温度の上限が限られている場合には、きわめて有効である。

【0012】特に、フロート法によるガラス製造ラインにおいて、高温状態にあるリボン状ガラスに塗布液を噴霧するオンラインスプレー法の場合に有効である。ガラス製造ライン上では加熱温度の上限は約600℃前後で、しかもきわめて短時間の加熱となるが、CuとMnのスピネル結晶酸化物膜は、このような条件下でも生成し、黒色系酸化物膜が得られる。

【0013】塗布液中のCu、Mnの組成と成膜後の着色膜中の組成とは必ずしも一致しない。むしろ、膜組成と同等の比率の液組成では、十分な吸光度を有するスピネル結晶酸化物膜を得られないことがある。その理由としては、原料としてキレート等により塗布液中での安定化を図った金属源を用いても、スプレー時に一部昇華して金属源が減少したり、金属がイオン化してガラス中にマイグレーションして、結果的に着色膜中のCuやMnの含有量が減少することなどが考えられる。

【0014】本発明の塗布液においては、熱処理後に酸化物M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となる酸化物前駆体のMに相当する元素の総量に対して、全金属の総量に対するCuとMnとの総量は、得られる着色膜の透過色を黒色にする観点からは、10重量%以上であることが好ましい。10重量%より少ないと、着色の程度が低すぎて黒色に見え難い。また、スピネル結晶酸化物膜を効率よく得るという観点からは、CuとMnとの総量に対するMnの割合は、10～90重量%であることが好ましい。

【0015】CuとMnの割合によって、または、Cu、Mnに加えて添加する他の金属成分の金属種や割合によって、スピネル結晶化する温度や、膜の耐久性、透過色調などを調整できる。例えば、Cr酸化物を添加すると、より低い温度でスピネル結晶化し、黒色系のグレー色を発色する。Cr酸化物添加系では、低温結晶化しやすいCr酸化物が核となって、CuとMnの酸化物のスピネル結晶化が促進され、Mnの一部がCrに置換されたスピネル結晶複合酸化物が形成されると考えられる。Cr酸化物添加量が多いほど、結晶化が促進され低温で結晶化しやすくなり、透過色調は青っぽいグレー色となるが、多すぎると、膜の硬度が低下する。

【0016】一方、Fe、Co、Niなどの酸化物を添加することによって、膜の耐久性を高めたり透過色を褐色に近づけることができる。スピネル結晶化温度は、Cr酸化物添加の場合とは逆に上昇し、より多くの熱量（例えば、長時間加熱、高温）が必要となることもあり

うる。また、酸化物膜の吸光度を増すために、塩化ルテニウム、塩化金酸、塩化白金酸などの貴金属化合物を添加できる。

【0017】また、酸化物膜の耐摩耗性、耐薬品性などの耐久性を向上させたり、屈折率を調整したり、各種機能を付与できることから、Si、Ti、Zr、Al、In、Sn、Sb、およびランタノイド（La～Lu）からなる群から選ばれる1種以上の元素の化合物をさらに含むこともできる。従来、スプレー法では酸化ケイ素膜は成膜しにくいことが知られているが、本発明においてSiの酸化物を添加した場合は、Cu、Mnを主成分とする酸化物との複合酸化物を形成して、Siを含んだ酸化物膜が容易に形成される。

【0018】塗布液に用いられる化合物（Cuやその他の金属の化合物）としては、アルコキシド、カルボン酸塩（例えばステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、2-エチルヘキサン酸、酢酸などの塩）、キレート化合物（例えばアセチルアセトナト錯体）、塩化物、ホウ酸塩、硫酸塩、硝酸塩、臭化物、フッ化物、ヨウ化物、シュウ酸塩、リン酸塩および亜リン酸塩からなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0019】例えば、Cu化合物としては、銅のアルコキシド、カルボン酸銅（例えばステアリン酸銅、安息香酸銅、ナフテン酸銅、2-エチルヘキサン酸銅、酢酸銅など）、銅のキレート化合物（例えばアセチルアセトナト銅）、塩化銅、ホウ酸銅、硫酸銅、硝酸銅、臭化銅、シュウ酸銅、リン酸銅および亜リン酸銅からなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0020】例えば、Mn化合物としては、マンガンのアルコキシド、カルボン酸マンガン（例えばステアリン酸マンガン、安息香酸マンガン、ナフテン酸マンガン、2-エチルヘキサン酸マンガン、酢酸マンガンなど）、マンガンのキレート化合物（例えばアセチルアセトナトマンガン）、塩化マンガン、ホウ酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、臭化マンガン、シュウ酸マンガン、リン酸マンガンおよび亜リン酸マンガンからなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。Co、Fe、Ni、Cr化合物としても、Cu化合物同様に、各種化合物を使用できる。

【0021】また、Siの化合物としては、有機ケイ素化合物が好ましい。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどの単量体が挙げられる。また前記単量体の縮合体であるヘキサエトキシジシロキサン、オクタエトキシトリシロキサン、デカエトキシテトラシロキサン、エトキシポリシロキサンなどが挙げられる。また、単量体と縮合体の混合物であるエチルシリケート40なども用い得る。

【0022】さらに、アルコキシ基の一部が各種有機基に置換されたアルコキシシランや、重合度の高いシリコ

ーンも用い得る。前記有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルブチル、オクチルなどの直鎖状、または分岐状のアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピル基、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピル基、フェニル基、トリイル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、 $\gamma$ -クロロプロピル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基などが挙げられる。

【0023】Ti、V、Zr、Al、In、Sn、Sb、ランタノイド(La~Lu)などの化合物としては、キレート化合物(例えばアセチルアセトナト錯体)、酢酸塩、または無機化合物(例えば塩化物)等が使用できる。さらに、Si、Ti、V、Zr、Al、In、Sn、Sb、ランタノイド(La~Lu)などの酸化物の微粒子を塗布液に混合することも膜質向上に有効である。

【0024】また、塗布液に用いられる化合物を溶解させる溶媒としては、特に限定されず、エステル、ケトン、アルコール、エーテル、芳香族等の有機溶剤が用いられる。また、単に溶媒としてだけでなく、塗布液中で一部金属に配位してキレートを形成し金属源の安定化に寄与するものもある。例えば、エーテルアルコール系の溶媒、ジオール系の溶媒などが挙げられる。

【0025】本発明は、また、前記塗布液がガラス基体上に塗布され酸化物からなる着色膜が形成されてなる着色膜付きガラスを提供する。

【0026】本発明における着色膜の膜厚の測定は、Arイオンビームによるスパッタエッチングを併用したX線光電子分光法(XPS)を用い、表面から深さ方向の分析を行うことにより実施した。この測定では、Arイオンビームによるスパッタエッチング時間が表面からの深さ、つまり膜厚に対応する。スパッタエッチング時間は、深さ方向プロファイルにおけるXPSピーク強度の立ち上がりおよび立ち下がりでの最大強度の50%となるスパッタエッチング時間の差で定義した。

【0027】スパッタエッチング時間から膜厚への換算は、膜厚が既知でかつ膜構成が同じ標準試料を用い作成した検量線により求めた。使用したXPS分光装置は、PHI製Quantum2000であり、X線モノクロメータで単色化した15kV、20WのAlのK $\alpha$ 線をX線源とした。X線ビームは、試料表面に垂直に入射させ、ビーム径は100 $\mu$ mとした。

【0028】また、X線光電子の検出角は45°であり、帯電の影響を避けるため、電子シャワーとArイオンシャワーを併用し帯電補正を行った。スパッタエッチングのためのArイオンビームは、加速電圧1.0keV、電流密度37nA/mm<sup>2</sup>であり、エネルギー分布の均一化と中性粒子の除去のため5°屈折させ、試料表面に対し45°の入射角で照射した。この条件における

深さ分解能は、膜厚100nmのSiO<sub>2</sub>膜とSiウエハ基板の界面急峻性(16~84%)で表わすと4.6nmであった。

【0029】本発明における着色膜の膜厚(幾何学的膜厚)は、意匠性や実用上の耐久性の観点から、10~300nmであることが好ましい。膜厚を調整することにより、所望の可視光透過率の着色膜付きガラスが得られる。また、着色膜の上に耐久性向上のためにオーバーコートを設定してもよい。オーバーコートの膜組成、膜厚は、特に限定されないが、Si、Ti、Zr、Ceなどを含む酸化物膜をオーバーコートとして用いると、耐久性を著しく向上させるるので好ましい。

【0030】また、ガラス成分の溶出防止や、ガラス基板との密着性向上のために、ガラス基板と着色膜との間にアンダーコートを設定してもよい。例えば、ガラス製造ラインのスズ浴から出た所で、オンラインスプレー法により着色膜を成膜する場合は、該オンラインスプレー成膜の前、すなわちスズ浴内でCVD法によりアンダーコートを形成する。オーバーコートまたはアンダーコートに各種機能(例えば、熱線吸収能、熱線反射能、紫外線吸収能など)を持たせることにより、より高付加価値の着色膜付きガラスを得ることもできる。

【0031】着色膜自体に各種機能を付与してもよい。例えば、Snの酸化物とSbの酸化物、またはInの酸化物とSnの酸化物を含む着色膜を形成することにより熱線反射能の発現が可能であり、また、Tiおよび/またはCeの酸化物を含む着色膜を形成することにより紫外線吸収能を発現できる。前述した多層膜の場合、多層膜全体の合計膜厚は、実用上の耐久性の観点から、10~500nmであることが好ましい。

【0032】本発明の着色膜付きガラスにおいては、電磁波透過性の観点から、表面抵抗率が10<sup>4</sup> $\Omega$ /□以上であることが好ましい。10<sup>4</sup> $\Omega$ /□以上であれば、自動車用のドアガラスなど、電磁波透過性を必要とする部位に使用できる。

【0033】本発明は、また、前記塗布液を、表面温度が300℃以上のガラス基体表面に塗布する着色膜付きガラスの製造方法を提供する。

【0034】300℃未満の温度では熱分解が進みにくいため緻密な着色膜を得難い。一方、温度の上限は特になく、基体の耐熱温度(例えば通常のソーダライムガラスであれば650~700℃程度)まで加熱でき、温度が高くなるほど着色膜は緻密化する。したがって、例えばオンラインスプレー法によって得られた着色膜を、再度加熱することも有効である。ただし、Crイオンはマイグレーションしやすいため、高温域での加熱は膜組成、膜物性、膜質を変化させるため注意を要する。

【0035】塗布液の塗布方法としては、スピンコート、ディップコート、スプレーコート、メニスカスコート、フローコート、転写印刷、スクリーン印刷等などが

用いられる。特に、高温のガラス基板の表面上に塗布液を塗布する、いわゆるオンラインスプレー法が製造コスト上の観点から好ましい。

【0036】本発明の着色膜付きガラスにおいては、可視光線透過率は任意に選択でき、皮膜の膜厚、膜組成により、調整できる。本発明の着色膜付きガラスは、自動車用や建築用としての着色膜付き窓ガラスに好適である。

【0037】

【実施例】以下に本発明の詳細を実施例(例1~14)および比較例(例15)を挙げて示すが、本発明はこれらに限定されない。以下の例に用いた基体としてのガラスはすべてフロート法により製造された、大きさが150mm×150mm、厚さが4mmのグリーン色熱線吸収ガラス(可視光透過率79%、日射透過率60%、可視光反射率8%)である。このガラスを洗浄乾燥し、吊具によって固定し、650℃に設定した電気炉内に5分間保持した後、取り出して、表1に示す各種塗布液を市販のスプレーガンを用いてガラス基板上に約5秒間、空圧1.5kg/cm<sup>2</sup>、空気量50リットル/min、噴霧量100ミリリットル/minで吹き付けた。その後、大気中、650℃で4分焼成した。

【0038】表1に、酸化物前駆体である金属源の種類と量(単位:g)、溶媒、および仕込み金属比を示す。仕込み金属比とは、CuとMnとその他元素の重量比の意で、CuとMnとその他元素との総量が、熱処理後に酸化物MO<sub>x</sub>となる酸化物前駆体のMに相当する元素の総量となる。なお、表1で用いた略称は表3に示す。また、表3における「acac」はアセチルアセトナト配位子の意である。

【0039】例12においては、洗浄乾燥後の基板にスピンコーターを用いてアンダーコート形成用液を塗布後、400℃で5分焼成して、アンダーコート付きの基板を得た後、上記のとおり塗布液を吹き付けた。例13、14においては、塗布液を上記のとおり吹き付けた後、スピンコーターを用いてオーバーコート形成用液を塗布し、大気中、650℃で5分焼成してオーバーコートを形成した。

【0040】得られた試料の合計膜厚、可視光透過率、日射透過率および可視光反射率(JIS-R3106による)、透過色、着色膜中の全金属に対する銅の重量百分率(Cu/全金属)、着色膜中の全金属に対するマンガン重量百分率(Mn/全金属)、さらに着色膜中の銅とマンガンの重量比(Cu/Mn)を表2に示す。なお、前記の「全金属」とは、着色膜中の酸化物MO<sub>x</sub>の「元素Mの総て」の意である。また、表2における透過色において、「B」は黒色、「BG」は黒色系のグレー色、「BBG」は黒色系のブルーグレー色を示す。

【0041】膜厚は本文中に記した方法により測定した。また、試料を5cm×4cmに切り出し、長辺(5cm)の両端に0.5cmの幅に銀ペーストを塗って電極とし、デジタルマルチメーターにより表面抵抗値を測定したところ、いずれの試料も10<sup>4</sup>Ω/□以上を示した。また、いずれの試料も、指でこすっても膜がとれることなく、密着性は良好であった。

【0042】例1~14では、透過色が黒色系のグレー色、黒色、黒色系のブルーグレー色であった。例15では、茶褐色であった。

【0043】

【表1】

例	金属源 ( ) 内は量 (g)	溶媒	仕込み金属比 Cu/Mn/他 (wt%)
1	Cu(5.0)/Mn(8.3)	E A	50/50/0
2	CuN(10.0)/MnO(6.7)/CoN(1.3)	MeOH	50/40/10
3	CuN(10.0)/MnO(7.5)/CrA(0.3)	TL	50/45/5
4	CuA(2.1)/MnA(2.1)/FeA(0.6)	m-CR	50/40/10
5	CuO(4.0)/MnO(6.7)/CrA(0.7)/CoA(0.6)	XL	40/40/20
6	CuO(3.0)/MnO(3.3)/SiOR(3.7)	E A	30/20/50
7	CuO(4.0)/MnO(5.0)/CrA(0.7)/LiA(1.9)	E A	40/30/30
8	CuO(2.0)/MnO(8.7)/CrA(0.7)/ZrA(1.6)	E A	20/40/40
9	CuO(3.0)/MnO(3.3)/SnBA(1.5)/SbCl(0.2)	E A	30/20/50
10	CuO(2.0)/MnO(3.3)/InA(1.8)/SnBA(0.4)	E A	20/20/60
11	CuO(3.0)/MnO(5.0)/CeA(0.6)/LiA(1.9)	E A	30/30/40
12	下層 : SiOR(10.0)	E A	—
	上層 : CuO(2.5)/MnO(4.2)/SiOR(3.7)	E A	25/25/50
13	下層 : CuO(4.0)/MnO(6.7)/SiOR(1.5)	E A	40/40/20
	上層 : SiOR(10.0)	E A	—
14	下層 : CuO(5.0)/MnO(8.3)	E A	50/50/0
	上層 : ZrA(10.0)	E A	—
15	MnO(5.7)/CoA(3.0)/CrA(0.7)	E A	0/40/60

【0044】

【表2】



(7) 000-203882 (P2000-2048

例	膜厚 (nm)	可視光 透過率 (%)	反射 透過率 (%)	可視光 反射率 (%)	透過色	Cu / 全 金属 (wt%)	Mn / 全 金属 (wt%)	Cu / M n
1	100	30	38	25	B G	50	50	1.0
2	120	28	36	32	B G	50	40	1.2
3	90	30	38	21	B B G	50	45	1.1
4	50	50	51	22	D G	50	40	1.2
5	200	12	20	35	B	40	40	1.0
6	300	40	49	12	B G	30	20	1.5
7	250	35	42	35	B G	40	30	1.3
8	150	36	45	29	B G	20	40	0.6
9	300	70	52	21	B G	30	20	1.5
10	300	50	43	19	B G	20	20	1.0
11	220	46	54	26	B G	30	30	1.0
12	50	50	55	11	B G	25	25	1.0
	200	—	—	—	—	—	—	—
13	200	40	49	6	B G	40	40	1.0
	50	—	—	—	—	—	—	—
14	150	28	36	23	B G	50	50	1.0
	100	—	—	—	—	—	—	—
15	50	30	31	30	茶褐色	0	40	0

【0045】

【表3】

記号	全成分
MnO	2-エチルヘキサン酸マンガン
CuO	2-エチルヘキサン酸銅
CoN	ナフテン酸コバルト
CuN	ナフテン酸銅
CoA	$\text{Cu}(\text{acac})_2$
MnA	$\text{Mn}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
CoA	$\text{Co}(\text{acac})_3$
CrA	$\text{Cr}(\text{acac})_3$
FeA	$\text{Fe}(\text{acac})_3$
SiOR	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
TiA	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4(\text{acac})_2$
ZrA	$\text{Zr}(\text{acac})_4$
SbCl	$\text{SbCl}_5$
SnBA	$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{acac})_2$
InA	$\text{In}(\text{acac})_3$
CeA	$\text{Ce}(\text{acac})_3$
EA	エチルアセテート
m-CR	m-クレゾール
MeOH	メタノール
TL	トリメチル
XL	キレート

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、黒色、グレー色またはブルーグレー色といった透過色を呈し、電磁波透過性の着色膜を得ることができる。また、本発明によれば、安価で生産性の良い製造方法で、自動車用ドアガラスなどに好適な着色膜付きガラスを得ることができる。